PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-026861

(43) Date of publication of application: 29.01.2003

(51)Int.CI.

C08L 9/02 CO8K 5/40 //(C08L 9/02 C08L 33:04

(21)Application number: 2001-214092

(71)Applicant: JSR CORP

(22)Date of filing:

13.07.2001

(72)Inventor: KOBAYASHI NOBUTOSHI

YOKOI KATSUTAKA

(54) COMPOSITION FOR OIL AND WEATHER RESISTANT RUBBER AND OIL AND WEATHER **RESISTANT RUBBER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide rubber having improved oil and weather resistance, especially ozone resistance, and to provide a composition contained the oil and weather resistant rubber.

SOLUTION: This composition contains the following X and Y, and contains 10-50 mass % Y. X: an α,β-unsaturated nitrile/conjugated diene-based copolymer. Y: an acrylate copolymer having an unsaturated bond enabling the co- crosslinking with the X. The Y is obtained from 49.9-99.9% acrylate monomer (ethyl acrylate, etc.), 0-50% α,β -unsaturated nitrile monomer (acrylonitrile, etc.), 0.1-20% monomer having an unsaturated bond enabling co-crosslinking (the monomer has dihydrodicyclopentadienyloxyethyl group, etc.), and 0-20% other monomer. The acrylate copolymer can be replaced with a crosslinked acrylate copolymer. The rubber is obtained by crosslinking the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-26861 (P2003-26861A)

(43)公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコード(参考)			
C08L 9/0	2	C08L 9/02	4 J 0 0 2			
CO8K 5/4	0	C08K 5/40				
// (C08L 9/	02	C 0 8 L 33: 04				
33: 0	4)					
		審査請求 未請求 請求項	頁の数12 OL (全 12 頁)			
(21)出願番号	特願2001-214092(P2001-214092)	(71)出願人 000004178				
		ジェイエスアー	ール株式会社			
(22)出顯日	平成13年7月13日(2001.7.13)	東京都中央区築地2丁目11番24号				
		(72)発明者 小林 伸敏				
		東京都中央区勢	芝地二丁目11番24号 ジェイ			
		エスアール株式	(会社内			
		(72)発明者 横井 勝孝				
		東京都中央区等	芝地二丁目11番24号 ジェイ			
		エスアール株式	《 会社内			
		(74)代理人 100094190				
		弁理士 小島	清路 (外1名)			
	·					

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐油耐候性ゴム用組成物及び耐油耐候性ゴム

(57)【要約】

【課題】 耐油性及び耐候性特に耐オゾン性を向上させた耐油耐候性ゴム及びそのゴムが得られる耐油耐候性ゴム用組成物を提供する。

【解決手段】 本組成物は、下記×と下記Yとを含有し、該Yを10~50質量%含有する。 $X:\alpha$, β 一不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体。 Y:該X との共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系 共重合体。このYは、49.9~99.9%のアクリレート系単量体(エチルアクリレート等)と、0~50%のス, β 一不飽和ニトリル系単量体(アクリロニトリル等)と、0.1~20%の共架橋を可能にする不飽和ニトリル系単量体(アクリロニトリル等)と、0~20%のその他のき合む単量体(ジヒドロジシクロペンタジニエルオキシエチル基を備えるもの等)と、0~20%のその他の単量体とから得られる。上記アクリレート系共重合体とすることもできる。本ゴムは上記組成物を架橋させることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記×と下記 Y とを含有し、該×と該 Y との合計を100質量%とした場合に該 Y を10~50質量%含有することを特徴とする耐油耐候性ゴム用組成物。

 $X:\alpha$ 、 β -不飽和ニトリル・共役ジェン系共重合体 Y: 該 X との共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系共重合体

【請求項2】 上記 Y は、共重合に用いられる単量体全体を 100 質量%とした場合に、 $49.9 \sim 99.9$ 質量%のアクリレート系単量体と、 $0 \sim 50$ 質量%の α 、 β - 不飽和ニトリル系単量体と、 $0.1 \sim 20$ 質量%の上記共架橋を可能にする不飽和結合を含む単量体と、 $0 \sim 20$ 質量%のその他の単量体とから得られる請求項 1 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項3】 上記アクリレート系単量体の配合量は49.9~94.9質量%、上記α,β-不飽和ニトリル系単量体の配合量は5~50質量%である請求項2に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項4】 上記共架橋を可能とする不飽和結合はジシクロペンタジエニルオキシエチル基として備えられ、該共架橋を可能とする不飽和結合を有する単量体は0.1~20質量%である請求項2又は3に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のうちのいずれか1項に 記載の耐油耐候性ゴム用組成物が架橋される際に、上記 Xと上記Yとが共架橋されてなることを特徴とする耐油 耐候性ゴム。

【請求項6】 上記共架橋は、炭素数が2~18であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われている請求項5記載の耐油耐候性ゴム。

【請求項7】 下記×と下記 Zとを含有し、該×と該 Z との合計を 100 質量%とした場合に、該 Zを $10\sim5$ の質量%含有し、該 Z は該 Z の合成に用いられる単量体全体を 100 質量%とした場合に、 $49.99\sim99.99$ 質量%のアクリレート系単量体と、 $0\sim50$ 質量%の α , β 一不飽和ニトリル系単量体と、 $0.01\sim5$ 質量%の架橋反応性単量体と、 $0\sim20$ 質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする耐油耐候性ゴム用組成物。

 $X:\alpha$, β -不飽和ニトリル・共役ジェン系共重合体 Z: 架橋アクリレート系共重合体

【請求項8】 上記アクリレート系単量体の配合量は4 9.99~94.99質量%、上記α,β-不飽和ニトリル系単量体の配合量は5~50質量%である請求項7 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項9】 下記Xと下記Zとを含有し、該Xと該Z との合計を100質量%とした場合に、該Zを10~5 0質量%含有し、該Zは該Zの合成に用いられる単量体 全体を100質量%とした場合に、 $49.99\sim99.89$ 質量%のアクリレート系単量体と、 $0\sim50$ 質量%の α , β -不飽和ニトリル系単量体と、 $0.01\sim5$ 質量%の架橋反応性単量体と、 $0.1\sim20$ 質量%の共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体と、 $0\sim20$ 質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする耐油耐候性ゴム用組成物。

X : α, β - 不飽和二トリル・共役ジエン系共重合体 Z : 架橋アクリレート系共重合体

【請求項 10】 上記アクリレート系単量体の配合量は 49.99~94.89質量%、上記 α 、 β - 不飽和ニトリル系単量体の配合量は $5\sim5$ 0質量%である請求項 9に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項11】 請求項7乃至10のうちのいずれか1項に記載の耐油耐候性ゴム用組成物が架橋されてなることを特徴とする耐油耐候性ゴム。

【請求項12】 上記架橋は、炭素数が2~18であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われている請求項11記載の耐油耐候性ゴム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は耐油耐候性ゴム用組成物及び耐油耐候性ゴムに関する。更に詳しくは、耐油性を低下させることなく特に耐候性を向上させた耐油耐候性ゴム、並びに、架橋させたアクリレート系共重合体がα、βー不飽和ニトリル・共役ジェン系共重合体が高有された新規な耐油耐候性ゴム、並びに、このおお付けでは、かの耐油耐候性ゴムはオイルホース、な耐油耐候性ゴムはオイルホース、燃料ホース、ガスホース、ブレーキホース等のホース類、ホースカバー類、ガスケット、ローリング、ライニングストブーツ等の工業用部品、並びに航空機及び自動車等の部品等として広く利用される。

[0002]

【従来の技術】従来、耐油性に優れるゴムとして、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムが知られている。しかし、このゴムのみでは、主鎖に2重結合を備えるので耐候性、特に耐オゾン性に優れなかった。この耐候性を改良するために、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムとポリ塩化ビニル・共役ジエン系ゴムとポリ塩化ビニル・共役ジエン系ゴムとポリ塩化ビニル・表では、下リル・共役ジエン系ゴムと塩素化ポリエチレンを含有するゴム(特公昭63-60783号公報)、東重には、アクリルゴムとエチレンーαーオレフィン系共重合体とをブレンドしたもの(特開昭62-280244号公報、特開昭62-59650号公報及び特公昭59-33140号公報等)が知られている。しかし、前者のゴムにおいては、耐油性及び耐候性に優れるものの、ハ

ロゲンは燃焼に伴い有害ガスを放出するため、近年ハロ ゲンの使用を抑制する傾向にあり、ハロゲンを含有しな い耐油性及び耐候性を備えるゴムが必要とされている。 また、後者のゴムとしては、耐候性、特に耐オゾン性に 優れるものの、耐油性が十分ではなく、耐油性、耐候性 及び機械的性質にバランスよく優れているとは言い難 い。更に、エラストマーのブレンドにより新規な特性 や、各種特性の改善等が行われており、 α , β -不飽和 ニトリル・共役ジエン系共重合体とアクリレート系共重 合体とをブレンドした加硫ゴムも知られている(特開昭 55-104332号、特開昭57-25342号及び 特開平1-297451号等)。しかし、このゴムにお いても、耐油性、耐液性、耐候性及び機械的性質にバラ ンスよく優れているとは言い難い。以上より、ハロゲン を含有せず、しかも耐候性、耐油性及び強度にバランス 良く優れたゴム及びそれを提供するゴム組成物が必要と されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記必要性に鑑みてなされたものであり、耐油性及び耐候性(特に耐オゾン性)を向上させた耐油耐候性ゴム、更に耐熱老化性、加工性、引張り強さ、伸び及び硬度にも優れる耐油耐候性ゴム、及び架橋させたアクリレート系共重合体が α , β —不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体中に分散されて含有された新規な耐油耐候性ゴム、並びに、このような耐油耐候性ゴムが得られる耐油耐候性ゴム用組成物を提供することを目的とする。

[0004]

【課題を解決するための手段】請求項1記載の耐油耐候性ゴム用組成物は、下記×と下記Yとを含有し、該×と該Yとの合計を100質量%とした場合に該Yを10~50質量%含有することを特徴とする。

 $X:\alpha$, β - 不飽和ニトリル・共役ジェン系共重合体 Y: 該X との共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系共重合体

上記 Y は、共重合に用いられる単量体全体を 100 質量 %とした場合に、 49.999.9 質量%のアクリート系単量体と、 $0\sim50$ 質量%の α 、 β —不飽和にする平飽和結合を含む単量体と、 $0\sim20$ 質量%の上記共架質を でっている。上記共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体と、 $0\sim20$ 質量で $0\sim20$ で $0\sim20$ で 0

〇質量%含有し、該 Z は該 Z の合成に用いられる単量体全体を 1 0 0 質量%とした場合に、4 9. 9 9 ~ 9 9. 9 9 質量%のアクリレート系単量体と、0~5 0 質量%のα、β - 不飽和ニトリル系単量体と、0. 0 1 ~ 5 質量%の架橋反応性単量体と、0~2 0 質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする。

X : α, β - 不飽和二トリル・共役ジエン系共重合体 Z : 架橋アクリレート系共重合体

上記アクリレート系単量体の配合量は49.99~94.99質量%、上記 α 、 β —不飽和ニトリル系単量体の配合量は5~50質量%とすることができる。請求項9記載の耐油耐候性ゴム用組成物は、下記X と下記X とを含有し、該X と該X と できるを含有し、这X と できるを含有し、这X と できるを含有し、这X と できるを含有し、这X と できるを含有し、这X と できるの音量を 100質量%とした場合に、这X と できるの質量%のでクリレート系単量体と、0~50質量%のX の、X — 不飽和ニトリル系単量体と、0~50質量%の架橋反応性単量体と、0~1~5質量%の架橋反応性単量体と、0~1~5質量%のぞの他の単量体とから含む単量体と、0~20質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする。

X : α, β - 不飽和二トリル・共役ジエン系共重合体 Z : 架橋アクリレート系共重合体

上記アクリレート系単量体の配合量は49.9~94.99質量%、上記 α . β -不飽和ニトリル系単量体の配合量は5~50質量%とすることができる。

【0005】請求項5記載の耐油耐候性ゴムは、請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の耐油耐候性ゴム 用組成物が架橋される際に、上記×と上記 Yとが共架橋されてなることを特徴とする。上記共架橋は、炭素数が2~18であるアルキル基を有するテトラアルキルのとすることができる。請求項11記載の耐油耐候性ゴム明組成物が架橋されてなることを特徴とする。上記架橋は、炭素数が2~18であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われているものとすることができる。

[0006]

ン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジェン及びクロロ プレン等を用いることができる。これらの単量体は1種 のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0007】上記NBR系共重合体において、 α . β - 不飽和ニトリル単量体単位と共役ジェン系単量体単位との合計量を 100質量%とした場合に、 α . β - 不飽和ニトリル単量体単位の含有量は、50-90質量%であり、好ましくは $30\sim70$ 質量%、より好ましくは $40\sim60$ 質量%である。 α . β - 不飽和ニトリル単量体単位の含有量が 30質量%未満であると、耐油性等が低の含有量が 30質量%未満であると、耐油性等が低い場合は、機的強度も低下する。一方、この含有量が 70質量%を越えるNBR系ゴムは生産性が低く、硬くなる場合がある。温度を高くする等により重合させたとしても、 α . β - 不飽和ニトリル単量体単位の量比が極めて高い場合が析出し、重合が停止することもある。更に、不均質な NBR系ゴムとなり、実用に供することができない場合がある。

【0008】上記NBR系共重合体は、必要に応じて、 α 、 β -不飽和ニトリル単量体及び共役ジェン系単量体の他、各種の他の単量体を共重合させて得ることができる。この他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体、及びアミノ基若しくはヒドロキシル基等の官能基を有する芳香族ビニル系単量体、更に、アルキル(メタ)アクリレート系単量体、及びアミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基若しくはカルボキシル基等の官能基を有する(メタ)アクリレート系単量体等を用いることができる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0009】上記芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、2、4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン及びtert-ブトキシスチレン等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0010】上記アミノ基を有する芳香族ビニル系単量体としては、N、Nージメチルーpーアミノスチレン、ジメチル(pービニルベンジル)アミン、ジエチル(pービニルベンジル)アミン、ジエチル(pービニルフェネチル)アミン、ジエチル(pービニルベンジルオキシ、エチル)アミン、ジエチル(pービニルベンジルオキシ)エチル)アミン、ジエチル(pービニルベンジルオキシ)エチル)アミン、ジエチル(pービニルベンジルオキシ)エチル)アミン、ジェチル(pービニルベンジルオキシ)エチオシーでラービニルフェネチルオキシメチル)アミン、ジェチル「2ー(pービニルフェネチルオキシメチル)アミン、ジェチル「2ー(pービニルフェネチルオキシメチル)アミン、ジェチル「2ー(pービニルフェネチルオキシメチル)アミン、ジェチル「2ー(pービニ

ルフェネチルオキシ)エチル] アミン、2ービニルピリジン、3ービニルピリジン、4ービニルピリジン等の三級アミノ基を有する芳香族ビニル化合物などが挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0011】上記ヒドロキシル基を有する芳香族ビニル系単量体としては、oーヒドロキシスチレン、mーヒドロキシスチレン、oーヒドロキシスチレン、oーヒドロキシーαーメチルスチレン、pーヒドロキシーαーメチルスチレン、pーヒドロキシーαーメチルスチレン、pービニルベンジルアルコール等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】上記アルキル(メタ)アクリレート系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、isoープロピル(メタ)アクリレート、nーブチル(メタ)アクリレート、nーベキシル(メタ)アクリレート、2ーエチルベキシル(メタ)アクリレート、シクロベキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】上記アミノ基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、2ージメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2ージエチルアミノンロピル(メタ)アクリレート、2ージメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2ージメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ージメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ージメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ージエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ージエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ージエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ージエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3ー(ジーnープロピルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、3ー(ジーnープロピルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、3ー(ジーnープロピルアミノ)プロピル (メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよ

【0014】上記ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルレート類、及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの単位数は、例えば、2~23)のモノ(メタ)アクリレート類などが挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

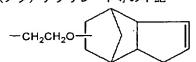
【〇〇15】上記エポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、3、4ーオキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、

(メタ) アクリル酸及びこれらの塩等、並びにフタル酸、こはく酸、アジビン酸等の非重合性多価カルボン酸と、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する不飽和化合物とのモノエステル等及びこれらの塩等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】これらの他の単量体は、NBR系ゴムの特性を損なわない範囲の量比で用いることができるが、通常、 α 、 β - 不飽和ニトリル単量体と共役ジェン系単量体との合計量を 100質量部(以下、「部」と略記する。)とした場合に、20部以下、特に 10部以下とすることが好ましい。

【0017】このNBR系共重合体のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は10000以上であり、特に30000~100000、更には50000~50000のものが十分な加工性及び強度等を有するため好ましい。

【OO18】上記「上記共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系共重合体」(「Y」)は、少なくとも使用される「アクリレート系単量体」及び「共架橋を可能にする不飽和結合を含む単量体」(「共架橋性単量体」ともいう。)、更に必要に応じて使用される「 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体」及び/又は「その他の単量体」を共重合して得られる共重合体であり、非共役ジエン、アルケニル(メタ)アクリレート等の不飽



【OO22】上記「 α 、 β —不飽和ニトリル系単量体」は、前記「 α 、 β —不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体 (X) 」欄で説明するものを適用することができる。

【0023】上記「その他の単量体」としては、(1)スチレン、2ーメチルスチレン、3ーメチルスチレン、4ーメチルスチレン、2、4ージメチルスチレン、2、4ージメチルスチレン、4ーゼーブールスチレン及びtertーブトキシスチレン等の芳香族ビニル系単量体、(2)アクリルアミド、Nーメチロールアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体、(3)酢酸ビニル、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等、(4)1、3ーブタジエン、イソプレン、2、3ージメチルー1、3ーブタジエン及びクロロプレ・

和結合を有する単置体に由来する不飽和結合を含有する ことにより架橋(加硫)が可能な共重合体である。

【0019】上記「アクリレート系単量体」としては、アルキルアクリレート系単量体、アルコキシ置換アルキルアクリレート系単量体が挙げられる。このアルキルアクリレート系単量体としては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2ーエチルへキシルアクリレートトを挙げることができ、これらは1種でも、2種以上の併用もできる。また、このアルコキシ置換アルキルアクリレートとしては、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートを挙げることができ、これらは1種でも、2種以上の併用もできる。また、アルキルアクリレート及びアルコキシ置換アルキルアクリレートを併用することもできる。

【0020】上記共架橋性単量体としては、この共重合体を構成するジェン系単量体であり、通常は非共役ジェン系単量体であり、例えば、(1)1、4ーヘキサジェン等の開鎖非共役ジオレフィン、(2)ジシクロペンタジェン等の環状ジェン、エチリデンノルボルネン等のアルキルデンノルボルネン等が挙げられる。更には、

(3) ビニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジェニル (メタ) アクリレート等のアルケニル (メタ) アクリレート、(4) ジシクロペンタジェニルオキシェチレンと (メタ) アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸等とのエステル等である不飽和カルボン酸のジシクロペンタジェニルオキシェチル基 (下記式 (1) 参照) 含有エステル等を挙げることができる。これらのうち、不飽和カルボン酸のジシクロペンタジェニルオキシェチル基含有エステルが、加工性及び強度の点において好ましい。

[0021] [化1]

(1)

ン等の共役ジェン系単量体等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】このアクリレート系共重合体の共重合に用いられる単量体の合計を100質量%とした場合に、①アクリレート系単量体を $49.9 \sim 99.9$ 質量%(好ましくは $49.9 \sim 94.9$ 質量%、より好ましくは $60 \sim 80$ 質量%)、② α 、 β - 不飽和ニトリル系単量体を $0 \sim 50$ 質量%(好ましくは $5 \sim 50$ 質量%、より好ましくは $10 \sim 40$ 質量%、更に好ましくは $20 \sim 30$ 質量%)、③共架橋性単量体を $0.1 \sim 20$ 質量%(好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量%、より好ましくは $1 \sim 5$ 質量%)、④その他の単量体を $0 \sim 20$ 質量%(好ましくは $0 \sim 10$ 質量%)とすることができる。即ち、アクリ

レート系共重合体は、アクリレート系単量体単位、α、 β-不飽和ニトリル系単量体単位、共架橋性単量体単位、及びその他の単量体単位の各々を上記量比で含有することとなる。

【0025】アクリレート系単量体が49.9質量%未 満であると、アクリレート系共重合体の耐油性、柔軟性 のバランスが十分に得られい。但し、この α , β -不飽 和二トリル系単量体が50質量%を超えて含有されると アクリレート系共重合体が過度に剛直となり、加硫後に 得られる加硫ゴム組成物の耐屈曲疲労性が発現され難く なる場合があるので好ましくない。また、これが5質量 %未満では耐液性が悪くなる。また、共架橋性単量体が 0. 1質量%未満であると架橋が十分に行われない場合 があり、耐オゾン性及び強度の点で好ましくなく、20 質量%を越えると、重合性が悪くなるため好ましくな い。更に、その他の単量体は含有されなくてもよい。但 し、耐油性、耐候性及び機械的性質が十分得られる範囲 内で、例えば、安価な単量体を用いることにより、得ら れる耐油耐候性ゴム組成物のコストを低減することがで きる。このように種々目的に応じて他の単量体を用いれ ばよい。このその他の単量体が20質量%を超えて含有 されると、例えば、耐油性、耐候性及び機械的性質等の 各特性を十分にバランスよく保つことが困難となるため 好ましくない。

【0026】このアクリレート系共重合体の製造方法は特に限定されないが、例えば、0~50℃で酸素を除去した反応器で乳化重合を行うことにより得ることができる。この重合に際しては、単量体、乳化剤、開始剤、分子量調節剤及びその他の重合薬剤等は反応開始前に全量添加してもよく、また反応開始後任意に分割添加してもよい。また、重合途中に温度や攪拌などの操作条件を任意に変更してもよい。更に、重合方式は、連続式、回分式のいずれでもよい。

【〇〇27】本発明の耐油耐候性ゴム組成物に含有され るアクリレート系共重合体及びNBR系共重合体は合計 で全ゴム組成物中25質量%以上(より好ましくは35 質量%以上、更に好ましくは40質量%以上)であるこ とが好ましい。尚、不可避不純物を除いてアクリレート 系共重合体及びNBR系共重合体のみからなっていても よいまた、本発明の耐油耐候性ゴム組成物において、上 記アクリレート系共重合体及びNBR系共重合体の合計 を100質量%とした場合に、このアクリレート系共重 合体は10~50質量%(より好ましくは20~40質 **量%) 含有されることが好ましい。即ち、NBR系共重** 合体は、50~90質量%(より好ましくは60~80 質量%) 含有されることが好ましい。アクリレート系共 重合体の含有量が10質量%未満(即ちNBR系共重合 体の含有量が90質量%を超える)の場合は、得られる 加硫ゴムの耐オゾン性が低下し易く好ましくない。一 方、アクリレート系共重合体の含有量が50質量%を超 える(即ちNBR系共重合体の含有量が50質量%未満)の場合は、得られる加硫ゴムの機械的強度が低下し易く好ましくない。

【0028】また、本発明の耐油耐候性ゴム組成物のムーニー粘度(ML1+4. 100° C)は、特に限定されないが、 α . β 一不飽和ニトリル・共役ジェン系共重合体 (X) 及びアクリレート系共重合体 (Y) のいずれも、 $20\sim120$ (より好ましくは $40\sim100$ 、更に好ましくは $40\sim80$) であることが好ましい。20未満では得られる耐油耐候性加硫ゴムのゴム弾性が十分に得られ難く、120を越えると加工性が低下し易くなり、好ましくない。

【0029】上記「架橋アクリレート系共重合体」

(「Z」) は、少なくとも使用される「アクリレート系 単量体」、「架橋反応性単量体」及び「α、βー不飽和 ニトリル系単量体」、更に必要に応じて使用される「そ の他の単量体」を共重合して得られ、組成物中において 既に架橋されている共重合体である。尚、この架橋は、 通常、この架橋反応性単量体の一部で行われ、この残存 する架橋可能成分が、後工程の架橋工程により、本組成 物の他成分であるNBR系共重合体中に存在する不飽和 結合と共架橋するものである。更に、他の本発明に示す ように、共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体

(共架橋性単量体) を含んで共重合されて得られ、組成 物中において既に架橋されている共重合体とすることも できる。尚、この架橋は、上記の如く、この架橋反応性 単量体の一部で行われ、この残存する架橋可能成分及び /又は共架橋性単量体由来の共架橋を可能とする不飽和 結合部分が、後工程の架橋工程により、本組成物の他成 分であるNBR系共重合体中に存在する不飽和結合と共 架橋するものである。尚、この架橋アクリレート系共重 合体は、例えば、その他の単量体としてジエン系単量体 を用いたために共重合後にもこのジェン系単量体に由来 する不飽和結合が残存している場合、NBR系共重合体 との混合前に、この不飽和結合を除くために架橋及び/ 又は水素添加等を行うことで得られた共重合体等であっ てもよい。また、この架橋アクリレート系共重合体以外 に架橋されていないアクリレート系共重合体が含有され てもよい。

【〇〇3〇】上記「アクリレート系単量体」、上記「α、βー不飽和ニトリル系単量体」及び上記「その他の単量体」は前記に説明したものを適用することができる。上記「架橋反応性単量体」は、本発明の架橋アクリレート系共重合体の架橋を形成する単量体である。この架橋反応性単量体は、(メタ)アクリル基等の反応性基を2つ以上有する化合物であり、例えば、エチレングリコールージ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールージ(メタ)アクリレート、1、4ーブタンジオールージ(メタ)アクリレート、1、6ーへキサンジオールージ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンージ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンー

ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンートリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールートリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールーテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ヘキサメチレンジー(メタ)アクリレート等を挙げることができる。架橋反応性単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【〇〇31】上記架橋アクリレート系共重合体(乙) は、この共重合に用いられる単量体の合計を100質量 %とした場合に、アクリレート系単量体を49.99~ 99. 99質量% (好ましくは49. 99~94. 99 質量%、より好ましくは60~80質量%)と、 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体を0~50質量%(好ましく は5~50質量%、より好ましくは10~40質量%、 更に好ましくは20~30質量%)と、架橋反応性単量 体を0.01~5質量%(好ましくは0.1~4質量 %、より好ましくは0.5~3質量%)と、その他の単 量体を0~20質量%(好ましくは0~10質量%)と を共重合して得ることができる。更に、共架橋性単量体 を必須成分として含む上記架橋アクリレート系共重合体 (Z) は、この共重合に用いられる単量体の合計を10 O質量%とした場合に、アクリレート系単量体を49. 99~99. 89質量% (好ましくは49. 99~9 4. 89質量%、より好ましくは60~80質量%) と、 α , β -不飽和ニトリル系単量体を $0\sim50$ 質量% (好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~4 0質量%、更に好ましくは20~30質量%)と、架橋 反応性単量体を0.01~5質量%(より好ましくは 0. 1~4質量%、更に好ましくは0. 5~3質量%) と、共架橋性単量体を0.1~20質量%(好ましくは 0. 1~10質量%)と、その他の単量体を0~20質 量% (より好ましくは0~10質量%) とを共重合して 得ることができる。即ち、架橋アクリレート系共重合体 は、アクリレート系単量体に由来する構成単位、 α , β ー不飽和ニトリル系単量体に由来する構成単位、架橋反 応性単量体に由来する構成単位及びその他の単量体に由 来する構成単位、更には共架橋性単量体に由来する構成 単位の各々を上記量比で含有することとなる。

【0032】このアクリレート系単量体が49.99質量%未満であると、前記他の発明におけると同様な理由から好ましくない。また、架橋反応性単量体が0.01質量%未満であると十分に架橋された架橋アクリレート系共重合体が得られず好ましくない。一方、5質量%を超えると架橋アクリレート系共重合体の架橋密度が過度に高くなり、得られる加硫ゴム組成物の機械的強度が十分発現され難いため好ましくない。また、上記0.1~20質量%の共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体は、前記他の発明と同様に種々目的に応じて用いればよいが、20質量%を超えて含有されることは好ましく

ない。更に、その他の単量体は含有されなくてもよいが、前記他の発明と同様に種々目的に応じて用いればよいが、20質量%を超えて含有されることは好ましくない。

【0033】本発明の耐油耐候性ゴム組成物に含有される架橋アクリレート系共重合体及びNBR系共重合体の割合は、前記他の発明におけると同じである。更に、アクリレート系共重合体及びNBR系共重合体の合計を表現の耐油耐候性ゴム組成物に含有される架橋アクリレート系共重合体とNBR系共重合体とNBR系共重合体との量比は、前記他の発明におけると同じである。また、本発明の耐油耐候性ゴム組成物のムーニー粘度(ML1+4, 100° C)は、特に限定されないが、 $20\sim120$ (より好まし、は40~100、更に好ましくは40~80)であるには40~100、更に好ましくは40~80)であることが好ましい。20未満では得られる耐油耐候性加強さると加工性が低下し易くなり、好ましくない。

【〇〇34】本発明の耐油耐候性ゴム組成物には、更に、加硫剤及び加硫促進剤を含有することができる。加硫剤としては、硫黄系加硫剤(硫黄)、キノイド系加硫剤、金属酸化物系加硫剤、含硫黄系有機化合物、アミン系加硫剤、トリアジン系加硫剤、ポリオール系加硫剤、金属石けん系加硫剤、マレイミド系加硫剤等の1種以上を使用することができる。

【0035】また、加硫促進剤としては、例えば、チウラム類、アルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン塩類、イミダゾリン類、チアゾール類、スルフェンアミド類、チオ尿素類、ジチオカルバミン酸塩類、ザンテート類、チオグリコール酸エステル類等の1種以上を使用することができるが、特に、炭素原子4~18個のアルキル基を備えるテトラアルキルチウラムジスルフィドが好ましい。これはその他の加硫促進剤と併用できる。

【〇〇36】その他、必要に応じて充填剤、補強剤、滑 剤、軟化剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、加工助 剤、スコーチ防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与剤、ワッ クス、光安定剤、内部離型剤、発泡剤、発泡助剤、着色 剤、抗菌剤、難燃剤、素練り促進剤、架橋剤(触媒を含 む)等を添加することができる。

【0037】充填剤としては、カーボンブラックの他、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、炭酸マグネシウム等の1種以上の白色充填剤の1種以上を使用できる。その他にも、クレー、バルン、繊維類、ゴム類、木粉等の1種以上を使用できる。分散剤としては、高級脂肪酸およびその金属塩またはアミド塩等の1種以上を使用できる。可塑剤としては、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、ポリエーテルエステル等の1種以上を使用できる。軟化剤としては、潤滑油、プロセスオイル、ヒマシ油等の1種以上を使用できる。老化防止剤としては、4,4

 $-(\alpha, \alpha' - ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどのアミン類、2,2'-メチレンビス(4-メチルー6-T-ブチルフェノール)等のイミダゾール類の1種以上を使用できる。$

【0038】本発明の耐油耐候性ゴム組成物はどのようにして得られてもよいが、例えば、アクリレート系共重合体、及びNBR系共重合体等や、必要に応じた各種の配合剤を、二本ロール、バンバリーミキサーなどの通常の混合機を用いて混合することにより調整することができる。このようにして得られる本発明の耐油耐候性ゴム組成物は、以下の実施例において測定される最低ムーニー粘度(Vm)が50以下、好ましくは45以下、より好ましくは40以下、通常20以上である。

【0039】本発明の耐油耐候性ゴムは、前記に記載の各耐油耐候性ゴム用組成物が架橋される際に、上記Xと、上記Y又は上記Zとが共架橋されてなることを特徴とする。尚、前記に示す本発明に係わる組成物中には、不飽和結合を含有するNBR系共重合体とを含み、また前記に示す他の本発明に係わる組成物中には、不飽和結合を含有するNBR系共重合体とを含むので、いず合きる自するNBR系共重合体とを含むので、いずれも、この「架橋」工程により、共架橋を行うことができる。

【〇〇4〇】上記「架橋」はどの様な方法により行って もよいが、特に硫黄架橋により行うことがより好まし い。但し、共架橋性単量体を含まない架橋アクリレート (Z) の場合は過酸化物架橋に限る。更に、この架橋に おいては、炭素原子4~18個のアルキル基を備えるテ トラアルキルチウラムジスルフィドを用いることが好ま しい。これを用いて加橋を行うことで、機械的性質及び そのバランスが特に優れた耐油耐候性加硫ゴムが得られ るのは、架橋が緩やかに進行し均一に架橋されるためで あると考えられる。炭素数が4未満のアルキル基を有す るテトラアルキルチウラムジスルフィドを用いて架橋を 行うと、架橋促進力が強すぎるために、架橋密度が不均 ーとなったり、モノスルフィド架橋成分が多くなり(ポ リスルフィド架橋成分が十分に得られ難い)、強度、耐 オゾン性、ソルベントクラック性が悪化しやすい。一 方、炭素数が18を超えるアルキル基を有するテトラア ルキルチウラムジスルフィドは実用に供し難い。

【〇〇41】本発明の耐油耐候性ゴムは、前記に示す各耐油耐候性ゴム組成物を用いて、公知の製造方法によって成形及び加橋を行って得ることができる。例えば、成形後15〇~2〇〇℃で、加圧下又は無圧下において必要時間加橋を行い加橋物となすことができる。尚、成型にあたっては、その方法は限定されず、プレス成形、トランスファー成形、押し出し成形、射出成形等の公知の方法を採用することができる。

【〇〇42】本発明の耐油耐候性ゴムは、実施例で示す 測定方法により測定された以下の物性を備えるものとす ることができる。即ち、引張り強さは、10MPa以 上、好ましくは11MPa以上、特に11~20MPa とすることができる。切断時の伸びは300%以上、好 ましくは400%以上とすることができる。硬度(JI S A) は60~80、好ましくは65~75とするこ とができる。また、耐油性能(100℃のIRM903 油に70時間浸漬後の体積変化率)は、10%以下、好 ましくは8%以下、より好ましくは7%以下とすること ができる。耐液性能(40℃のFUEL C液に48時 間浸漬後の体積変化率)は、40%以下、好ましくは3 8%以下、より好ましくは36%以下とすることができ る。更に、耐熱老化性能(140℃で70時間後の引張 り強度の減少率)は、30%以下、好ましくは25%以 下、より好ましくは20%以下とすることができる。ま た、耐オゾン性能(20%伸長し、オゾン濃度50pp hm、40℃の空気雰囲気下に200時間晒した場合の オゾン劣化試験)においてもクラックを生じなかった。 【〇〇43】本発明の耐油耐候性架橋ゴム組成物におい て優れた耐油性、耐候性及び機械的性質をバランスよく 備えることとなる理由は定かでない。しかし、本発明の 耐油耐候性ゴム組成物から得た場合にNBR系共重合体 がマトリックスとなり、アクリレート系共重合体又は架 橋アクリレート系共重合体がドメインとなる相構造を有 しているものと考えられる。更に、本発明の耐油耐候性 ゴム組成物から得られた耐油耐候性加橋ゴムは同様なマ トリックス及びドメインから構成されるが、特に、ドメ インは架橋アクリレート系共重合体から形成されてお り、よりマトリックスとの相構造がはっきりとしている ものと考えられる。しかも、マトリックスを構成してい るNBR系共重合体と、アクリレート系共重合体又は架 橋アクリレート系共重合体とが共架橋されている。この ようにマトリックスと、ドメインとの相構造をはっきり とさせることが本発明の耐油耐候性加橋ゴム組成物及び 耐油耐候性ゴムの各特性を向上させる上で寄与している と考えられる。

[0044]

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を詳しく説明する。但し、本発明はこれらによって制限されるものではない。

[1] ゴム組成物の調製及びゴムの製造

アクリレート系共重合体又は架橋アクリレート系共重合体、NBR系共重合体及び他の原料成分を、表1(実施例1~5)及び表2(比較例1~10)に示す割合で混合し、バンバリミキサー及びロールで混練りし、予備成形後、170℃で10分間プレス加硫して各耐油耐候性加硫ゴム(実施例1~5、比較例1~10)を得た。

[0045]

【表1】

		表1		_	
実施 例	1	2	3	4	5
ポリマー種	NBR/ACM	NBR/ACM	NBR/ACM	NBR/ACM	NBR/ACM
ゴム組成物					
N217SH	70	70	70	70	70
ACM1				30	
ACM2	30				
ACM3		30			
ACM4			30		
ACM5					30
シースト116	60	54	54	60	6 0
RS107	20	20	20	20	20
ステアリン酸	1	1	1	1	1
ZnO#1	5	5	5	5	5
	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
AccTOTN	2	2	2	2	2
AccM	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
AccCZ 合計	189.6	183.6	183.6	189.6	189.6
ムーニースコーチ試験	109.0	165.0	153.0	165.0	103.0
ML1+4 (100°C)	60	50	55	60	64
常態物性					
TB (MPa)	14,0	17.1	16.1	11.8	11.8
EB (%)	460		520	480	410
Hs (IIS-A)	69		70	68	69
熟老化試験 (100℃ x 70h)					
AC (TB) (%)	1 6	2	2	8	8
AC (EB) (%)	-8		-16	-10	-18
AH	l š		4	4	4
耐油試験(IRM903,100°C					
Sc (TB) (%)	1 5	8	8	5	4
Sc (EB) (%)	-16		-8	-19	-19
CH	9		15	10	9
ΔV (%)	-5	-7	-6	-6	-5
耐液試験(FUELC,40℃×	48h)				
Sc (TB) (%)	-35	-48	-46	-37	-35
Sc (EB) (%)	-19			-19	-22
CH .	-26				-26
△V (%)	24	19	17	35	35
低温衝撃せい化試験		(
無破壊温度(℃)	-22		-20	-24	-24
ぜい化温度(℃)	-25	-24	-24	-26	-26
圧縮永久歪 試験					
C-Set (100°C x 22h)	27	24	22	29	27
オソン試験 (50pphm,40℃,					
200hrs	NC	NC	NC	NC	NC

[0046]

【表2】

				表2						
比取衛	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			N217							
ポリマー租	NE	N230S	SH	NV72	NV	ACM	N.	BR/AC	M.	FKM
ゴム組成物										
JSR NE61	100									
N230S		100					1			
N217SH			100				95	30	60	
NV72				100						
極高AN NV		1	l î		100					
AREX117						100			40	
ACM1							5	70		
701707TN80										100
シースト116 (MAF)	65	65	55	30	20	85	60	60	60	
担サーマル										20
RS107	12	20	20	20	20		20	20	20	
RS735	12					20				
フッコールFLEX#2050N	8									
ZnO#2	5	5	5	5	5		5	5		
ZnU#Z ステアリン酸	i	1	i	1	1		1	i		
	i 1	4	4	i 1	*		*	1		3
MgO#150			l							5 6
カルビット					0.05	- '	اما			٥
磁黄	1.2	0.35	0.35	0.35	0.35		0.4	0.4	0.4	
Ace TOT-N							2	2	2	
Ace TET	0.5	ا _ ا	١	ا . ا						
Acc TT		1.5	1.5	1.5	1.5					
Acc M							0.2	0.2	0.2	
Acc CZ	2	1.5	1.5	1.5	1.5		1	1	1	
ステアリン酸Na						2.5				
ステアリン酸K						0.5				
サルファックスPMC						0.3				
テクノフロンM1										3
テクノフロンM2										9
1 / / / /							1			-
合計	194.7	194.4	184.4	159.4	149.4	208.3	189.6	189.6	183.6	134.0
	194.7	194.4	184.4	159.4	149.4	208.3	189.6	189.6	183.6	134.0
合計	194.7 70		184.4 60	159.4 35	149.4 42	208.3 74	189.6 60	189.6 60	183.6 55	134.0
合計 ムーニースコーチ試験 ML1+4 (100℃)										
合計 ムーニースコーチ試験 ML1+4 (100℃) 常成物性	70	45	60	35	42	74	60			
合計 ムーニースコーチ状験 ML1+4 (100°C) 常蔵物性 TB (MPa)	70 14.0	45 16.8	60 23.9	35 20.4	42 20.0	74 8.9	60 23.0	60 7.8	55 9.7	115 10.4
合計 ムーニースコーチ試験 ML1+4 (100℃) 常蔵物性 TB (MPa) EB (%)	70 14.0 280	45 16.8 420	23.9 610	35 20.4 640	42 20.0 610	74 8.9 200	23.0 610	60 7.8 400	55 9.7 500	115 10.4 300
合計 A-=	70 14.0 280 75	45 16.8	60 23.9	35 20.4	42 20.0	74 8.9	60 23.0	60 7.8	55 9.7	115 10.4
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常成物性 TB (MPa) EB (%) Hs (JIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7	70 14.0 280 75 0h)	45 16.8 420 68	23.9 610 69	35 20.4 640 68	42 20.0 610 67	74 8.9 200 75	23.0 610 69	7.8 400 68	9.7 500 67	115 10.4 300 78
合計	70 14.0 280 75 0h)	45 16.8 420 68	23.9 610 69	35 20.4 640 68	20.0 610 67	74 8.9 200 75	23.0 610 69 -10	7.8 400 68	55 9.7 500 67	10.4 300 78
合計 ムーニースコーチ試験 ML1+4 (100℃) 常能物性 TB (MPa) EB (%) Hs (JIS-A) 熱老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%)	70 14.0 280 75 0h) 8 -14	45 16.8 420 68 14 -7	23.9 610 69 -8 -20	35 20.4 640 68 -5 -16	20.0 610 67 12 -5	74 8.9 200 75 -2 -5	60 23.0 610 69 -10 -20	60 7.8 400 68 6	55 9.7 500 67 8 -12	115 10.4 300 78 4 3
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14	45 16.8 420 68 14 -7 4	23.9 610 69	35 20.4 640 68	20.0 610 67	74 8.9 200 75	23.0 610 69 -10	7.8 400 68	55 9.7 500 67	10.4 300 78
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常態物性 TB (MPa) EB (%) Hs (IIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AH 耐油試験 (IRM903,100	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5	45 16.8 420 68 14 -7 4	23.9 510 69 -8 -20 1	35 20.4 640 68 -5 -16	20.0 610 67 12 -5	74 8.9 200 75 -2 -5 2	23.0 610 69 -10 -20 2	7.8 400 68 6 -1	55 9.7 500 67 8 -12 4	115 10.4 300 78 4 3
合計 A-=	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5 0 C × 70 -44	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h)	60 23.9 610 69 -8 -20 1	35 20.4 640 68 -5 -16 0	20.0 610 67 12 -5 1	74 8.9 200 75 -2 -5 2	23.0 610 69 -10 -20 2	60 7.8 400 68 6 -1 2	55 9.7 500 67 8 -12 4	115 10.4 300 78 4 3 2
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常態物性 TB (MPa) EB (%) Hs (IIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AH 耐油試験 (IRM903,100	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5 C×70 -44 -46	45 16.8 420 68 14 -7 4	23.9 510 69 -8 -20 1	20.4 640 68 -5 -16	42 20.0 610 67 12 -5 1	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3
合計 Δ-=	70 14.0 280 76 0h) 8 -14 -14 -46 -46 -20	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21	23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7	355 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5
合計 A-=	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5 C×70 -44 -46	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h)	60 23.9 610 69 -8 -20 1	35 20.4 640 68 -5 -16 0	42 20.0 610 67 12 -5 1	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常蔵物性 TB (MPa) EB (%) Hs (JIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AH 耐油試験 (IRM903,100 Sc (TB) (%) Sc (EB) (%) CH △V (%)	70 14.0 280 76 0h) 8 -14 5 5 C × 70 -44 -46 -20 69	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0	23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7	355 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常蔵物性 TB (MPa) EB (%) Hs (JIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AH 耐油試験 (IRM903,100 Sc (TB) (%) Sc (EB) (%) CH ΔV (%) 耐液試験 (FUELC,40℃	70 14.0 280 76 0h) 8 -14 5 5 C × 70 -44 -46 -20 69	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0	23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5
合計	70 14.0 280 76 0h) 8 -14 -46 -20 -69 ×48h -58	45 16.8 4200 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0	23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -66 -11 4 -6	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6 -5	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 3	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 -6	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4
合計 ムーニースコーチ試験 ML1+4 (100℃) 常態物性 TB (MPa) EB (%) Hs (IIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AC (EB) (%) AC (EB) (%) CH ムサ (%) 副被試験 (FUELC,40℃ Sc (TB) (%) Sc (TB) (%) Sc (TB) (%) Sc (TB) (%) Sc (TB) (%)	70 14.00 2800 76 0h) 8 -14 -5 0 C × 74 -44 -20 -5 0 × 48h -61	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 -38 -33	23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -41 -28	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69	74 8.9 2000 75 -2 -5 2 -9 -5 1 1 -3 -53 -60	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6 -5 -43 -30	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 1 -3	55 9.7 500 67 8 -12 4 10 -6	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常態物性 TB (MPa) EB (%) Hs (JIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AH 耐油試験 (IRM903,100 Sc (TB) (%) Sc (EB) (%) CH ΔV (%) 耐液試験 (FUELC,40℃ Sc (TB) (%) Sc (EB) (%) CH (Sc (TB) (%)	70 14.0 280 75 0h) 8 -144 -46 -20 69 × 48h -58 -61 -24	45 16.8 420 68 14 -7 4 2h) -21 1 0 0 3 3 -33 -23	23.9 510 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6 -64 -64 -20	20.0 610 67 12 -51 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -53 -60 -24	23.0 610 699 -10 -20 2 -18 -22 6 -5 -43 -30 -18	60 7.8 400 68 6 -1 1 -10 -7 1 3 -43 -48 -24	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 -6 -47 -40 -34	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7
合計 ムーニースコーチ試験 ML1+4(100℃) 常態物性 TB (MPa) EB (%) HS (JIS-A) 熱老化試験(100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AH 耐油比較(JRM903,100 Sc (EB) (%) CH ΔV (%) 副被比較(FUELC,40℃ Sc (TB) (%) Sc (EB) (%) CH ΔV (%)	70 14.00 2800 76 0h) 8 -14 -5 0 C × 74 -44 -20 -5 0 × 48h -61	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 -38 -33	23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -41 -28	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69	74 8.9 2000 75 -2 -5 2 -9 -5 1 1 -3 -53 -60	23.0 610 699 -100 -200 2 -18 -222 6 -5 -43 -300 -18	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 1 -3	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 -6 -47 -40	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5 0°C × 70 -444 -46 -20 -20 × 48h -58 -61 -24 101	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 -38 -33 -23 44	23.9 510 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6 -39 -20 33	42 20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20 27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -60 -24 76	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6 -5 -43 -30 -18 29	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 54	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 -6 -47 -40 -34 48	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 8
合計 ムーニースコーチ試験 M.1+4 (100℃) 常成物性 TB (MPa) EB (%) Hs (IIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AC (EB) (%) SC (TB) (%) CH AV (%) ME W W W W W W W W W W W W W W W W W W W	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 -50 -24 -46 -20 -69 -48h -58 -61 -24 101	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 0 3 -33 -23 44 -40	23.9 510 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20	35 20.4 640 68 -5 -16 -11 4 -6 -39 -20 33	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 -14 -9 -69 -30 -20 27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -53 -60 -24 -24	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 -5 -5 -43 -30 -18 29	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 -24	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 6 -47 -40 -34 48 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 8
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5 0°C × 70 -444 -46 -20 -20 × 48h -58 -61 -24 101	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 -38 -33 -23 44	23.9 510 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6 -39 -20 33	42 20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20 27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -60 -24 76	23.0 610 69 -10 -20 2 -18 -22 6 -5 -43 -30 -18 29	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 54	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 -6 -47 -40 -34 48	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 8
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 5 0C × 7(-44 -46 -20 69 × 48h -58 -61 -24 -44 -47	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 3 -33 -23 -23 44 -40 -44	60 23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20 -28 -28	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6 -39 -20 -20 -24 -25	42 20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20 27 -24 -27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -60 -24 -25	600 23.0 610 699 -100 -200 2 -188 -222 66 -55 -433 -300 -188 299 -266 -27	7.8 400 68 400 68 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 -24 -26	55 9.7 500 67 8 -12 4 10 -6 -47 -40 -34 48 -24 -24	115 10.4 300 78 4 32 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 -16 -19
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 -50 -24 -46 -20 -69 -48h -58 -61 -24 101	45 16.8 420 68 14 -7 4 0h) -9 -21 1 0 0 3 -33 -23 44 -40	23.9 510 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20	35 20.4 640 68 -5 -16 -11 4 -6 -39 -20 33	20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 -14 -9 -69 -30 -20 27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -53 -60 -24 -24	600 23.0 610 699 -100 -200 2 -188 -222 66 -55 -433 -300 -188 299 -266 -27	60 7.8 400 68 6 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 -24	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 6 -47 -40 -34 48 -24	115 10.4 300 78 4 32 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 -16 -19
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 -46 -20 -69 ×48h -58 -61 -24 101 -44 -47	45 16.8 420 68 14 -7 4 h) -9 -21 1 0 -38 -33 -23 44 -40 -44 13	60 23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20 -28 -28	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6 -39 -20 -20 -24 -25	42 20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20 27 -24 -27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -60 -24 -25	600 23.0 610 699 -100 -200 2 -188 -222 66 -55 -433 -300 -188 299 -266 -27	7.8 400 68 400 68 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 -24 -26	55 9.7 500 67 8 -12 4 10 -6 -47 -40 -34 48 -24 -24	115 10.4 300 78 4 32 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 -16 -19
合計 ムーニースコーテ試験 ML1+4 (100℃) 常態物性 TB (MPa) EB (%) Hs (IIS-A) 熟老化試験 (100℃ x 7 AC (TB) (%) AC (EB) (%) AC (EB) (%) CH ΔV (%) 耐液試験 (FUELC,40℃ Sc (TB) (%) Sc (EB) (%) CH ΔV (%) 低温荷撃ゼい化試験 無破壊温度(℃) ゼッ化温度(℃) ゼッ化温度(℃) 世がん温度(℃)	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 -46 -20 -69 ×48h -58 -61 -24 101 -44 -47	45 16.8 420 68 14 -7 4 h) -9 -21 1 0 -38 -33 -23 44 -40 -44 13	60 23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 7 -7 -7 -41 -28 -17 20 -28 -28	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -6 -39 -20 -20 -24 -25	42 20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20 27 -24 -27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -60 -24 -25	600 23.0 610 699 -100 -200 2 -188 -222 66 -55 -433 -300 -188 299 -266 -27	7.8 400 68 66 -11 2 -10 -77 13 -438 -24 64 -24 54 30	55 9.7 500 67 8 -12 4 10 -6 -47 -40 -34 48 -24 -24	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 8
合計	70 14.0 280 75 0h) 8 -14 -46 -20 -69 ×48h -58 -61 -24 101 -44 -47	45 16.8 420 68 14 -7 4 (h) -9 -21 1 0 1 0 3 3 3 3 3 3 4 4 4 4 4 4 4 1 3 1 4 1 1 1 1	60 23.9 610 69 -8 -20 1 -19 -26 -7 -7 -41 -28 -17 20 -26 -28	35 20.4 640 68 -5 -16 0 -6 -11 4 -39 -39 -24 -25	42 20.0 610 67 12 -5 1 -11 -11 14 -9 -69 -30 -20 27 -24 -27	74 8.9 200 75 -2 -5 2 -9 -5 1 -3 -60 -24 -25	600 23.00 610 699 -100 -200 2 -188 -222 -6 6 5 -433 -300 -188 299 -266 -27	7.8 400 68 400 68 -1 2 -10 -7 1 -3 -43 -48 -24 -24 -26	55 9.7 500 67 8 -12 4 5 -24 10 10 6 -47 -40 -34 48 -24 -26 32	115 10.4 300 78 4 3 2 -12 -3 -5 4 -20 -3 -7 8 -16 -19

【〇〇47】尚、表1及び表2に示す各配合原料の種類 は、以下のものを使用した。

「N217SH」: JSR社製、NBR、ムーニー粘 度; M L 1+4 (1 O O °C):約7 O、アクリロニトリ

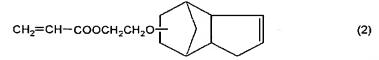
ル; 47質量%

「N230S」: JSR社製、NBR、AN35、ML 1+4 (100℃):56

「NV72」: JSR社製、NBR、中高AN、ML 1+4 (100℃):75 「極高AN-NV」;N21 7SH/N280/PVC3000H=65/5/30 「N280」; JSR社製、NBR

「PVC3000H」;大洋塩ビ社製、ポリ塩化ビニル 「塩素系ACM AREX117」; エチルアクリレー ト 99質量%、クロロ酢酸ビニル 1質量% 「テクノフロンTN8〇」;ゼオン社製、フッ素ゴム 「ジェン系ACM1」; エチルアクリレート 97質量 %、ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート (下記式(2)参照) 3 質量% [0048]

【化2】



【0049】「ジエン系ACM2」;エチルアクリレー ト 87質量%、エチリデンノルボルネン 3質量%、

アクリロニトリル 10質量% 「ジェン系ACM3」: エチルアクリレート 72質量 %、アクリロニトリル25質量%、ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート 3質量%

「ジェン系ACM4」: エチルアクリレート 71質量%、アクリロニトリル25質量%、エチレングリコールジメタクリレート 1質量%、エチリデンノルボルネン3質量%

「ジエン系ACM5」: エチルアクリレート 95質量 %、ジシクロペンタジエニルエチルオキシアクリレート 3質量%、エチレングリコールジメタクリレート2質 量%

「JSR NE61」; JSR社製、NBR/EPDM アロイ

【0050】「シースト116」; 東海カーボン社製 MAFカーボン

「旭サーマル」: 旭カーボン社製、FT系カーボンブラック

「RS107」: 旭電化工業社製 アジピン酸エーテルエステル系

「フッコールFLEX#2050N」: 富士興産社製 ナフテン系オイル

「MgO#150」:協和化学社製

「カルビット」: 近江化学社製 水酸化カルシウム

「ステアリン酸」;花王社製「ZnO#2」;堺化学社製

「サルファックスPMC」: 鶴見化学社製 硫黄

「硫黄」;鶴見化学社製

「Acc TOTN」; 大内化学社製 テトラオクチル チウラムジスルフィド

「Acc M」; 大内化学社製 メルカプトベンゾチア ゾール

「Acc CZ」; 大内化学社製 Nーシクロヘキシル ー2ーベンゾチアジルスルフェンアミド

「テクノフロンM1」:日本ゼオン社製 FKM架橋剤 「テクノフロンM2」:日本ゼオン社製 FKM架橋剤

「ステアリン酸Na」:米山化学社製

「ステアリン酸K」: 日本油脂社製

【0051】[2]ゴムの評価

- [1] で得られた実施例1~5及び比較例1~10のゴムの物性の評価は下記の各試験方法に従って行った。これらの結果を表1及び表2に併記した。
- (1) ムーニー・スコーチの各数値: JIS K 6300に従い、温度145℃において測定した。
- (2) キュラスト試験: JIS K 6300に従い、 温度170℃、20分間で測定した。
- (3) 引張り強さ及び伸び: JIS K 6251に従った。
- (4)硬度;JIS K 6253(タイプAデュロメ 一タ硬さ試験)に従った。
- (5) 耐熱老化性: JIS K 6300に従い、温度 100℃×70時間及び140℃×70時間で実施し

た。

- (6) 耐油性: JIS K 6258に従い、100℃ のIRM903油に70時間浸漬後、体積変化率を測定した。
- (7) 耐液性: JIS K 6258に従い、Fuel C、40℃×48時間で実施した。
- (8) 低温衝撃ぜい化試験: JIS K 6261に従い実施した。
- (9) 圧縮永久歪試験: JIS K 6262に従い、100℃×22時間で実施した。

(10) 耐オゾン性: JIS K 6259に従って耐オゾン性を測定した。試料を20%伸長し、オゾン濃度50pphm、40℃の空気雰囲気下に200時間晒し、クラックの有無を目視で判定した。

【0052】表1及び表2の結果によれば、以下のこと が判る。即ち、比較例1~5はアクリレート系共重合体 を含まない場合であり、比較例1では耐油性及び耐液性 が十分でなく、比較例2及び3では24時間でクラック が生じ耐オゾン性に優れず、耐熱老化性も悪い。また、 比較例5及び6は、ハロゲンを含んでいるので、好まし くない。比較例6では、アクリレート系共重合体を含む 場合であり、耐オゾン性に優れるものの、引っ張り強さ 及び伸びが小さく、常態物性が悪く、しかも耐液性も悪 い。比較例7及び8は、架橋アクリレート系共重合体と NBRとからなるものであるが、比較例フでは架橋アク リレート系共重合体の含有量が5%と少ないため、耐オ ゾン性が悪かった。一方、比較例8では架橋アクリレー ト系共重合体の含有量が70%と多いため、耐オゾン性 には優れるものの、耐液性に優れず、しかも引張り強さ も小さかった。また、比較例9では、非架橋性アクリレ 一ト系共重合体とNBRとを含む場合であり、耐オゾン 性及び耐液性が悪く加工性が悪く、引っ張り強さも小さ い。比較例10では、NBRもアクリレート系共重合体 も含まずフッ素系ゴムを用いた場合であり、耐オゾン性 には優れるもののVmが高く加工性が悪く、しかも伸び が小さく硬度も大きくコストも高い。

【0053】これに対して、本発明の範囲内である実施例1~5では、表1に示すように、オゾン試験においてクラックも生ぜず、しかも耐オゾン性、耐油性、耐液スでは、また、ムーニー・スが耐熱老化性にも優れており、また、ムーニー・ス・リーチ時間が16.0~19.8分と加工性も良くびでは、引張り強さ(11.8~17.1MPa)及び(410~570%)も大きく、硬度も適度である系のでは、アクリロニトリル単量体成分を含まないのでは、アクリロニトリル単量体成分を含まなで、比較ではがや実施例1~3に比べるとやか劣るが、比較用的に十分である。以上より、本実施例1~5はいずれも、全ての性能に優れ、そのパランスが極めてよい。特に、実施例1~3は耐液性にも極めて優れており、全ての性

能に極めて優れるものである。

[0054]

【発明の効果】本発明の耐油耐候性ゴム用組成物は、加 硫されると、耐オゾン性、耐油性、耐熱老化性及び加工 性に優れ、しかも、引張り強さ、伸び及び硬度にも優 れ、その性能パランスが極めてよい。本発明の耐油耐候性ゴムは、耐オゾン性、耐油性、耐熱老化性及び加工性に優れ、しかも、引張り強さ、伸び及び硬度にも優れ、その性能パランスが極めてよい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC071 BG042 BG052 BG062 BG072 BG101 BG102 EV166 FD146 GC00 GJ02 GM00